

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-056514

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number : 11-216974

(71)Applicant : AGFA GEVAERT NV

(22)Date of filing : 30.07.1999

(72)Inventor : VOETS RAPHAEL  
TAVERNIER SERGE  
DELEN GERRIT

(30)Priority

Priority number : 98 98202575 Priority date : 31.07.1998 Priority country : EP

## (54) WHITE TONER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide satisfactory fixability to provide a stable printing result in a long-time printing work and also provide a high shielding force by including toner resin consisting of polyester resin and a specified quantity of rutile type TiO<sub>2</sub>.

SOLUTION: A nonmagnetic toner grain comprises 100 pts.wt. of toner resin at least 50 pts.wt. of which consists of polyester resin and 65-180 pts.wt. of rutile type TiO<sub>2</sub> to 100 pts.wt. of the toner resin. The toner grain further may contain a wax, and a particularly useful wax is a monohydroxy compound having the formula: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH wherein (n) is an integer of 21-360, a monocarboxy compound having the formula: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH wherein (n) is an integer of 21-360, or an onium compound having at least 12C atoms and a maximum of 12C-atom alkyl group. Further, the toner grain may contain a fluorescent brightener emitting fluorescence under UV light.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-56514

(P 2 0 0 0 - 5 6 5 1 4 A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000. 2. 25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード (参考)
G03G 9/087		G03G 9/08	331
9/09			361
9/08			365

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全8頁)

(21) 出願番号	特願平11-216974	(71) 出願人	593194476 アグファ-ゲヴェルト・ナームローゼ・フ エンノートシャツプ ベルギー・ビー2640モルトセル・セブテス トラート27
(22) 出願日	平成11年7月30日 (1999. 7. 30)	(72) 発明者	ラファエル・ベツ ベルギー・ビー2640モルトセル・セブテス トラート27・アグファ-ゲヴェルト・ナ ームローゼ・フエンノートシャツプ内
(31) 優先権主張番号	9 8 2 0 2 5 7 5 . 1	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉 (外1名)
(32) 優先日	平成10年7月31日 (1998. 7. 31)		
(33) 優先権主張国	ヨーロッパ特許庁 (E P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白色トナー組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い隠蔽力を有する白色非磁性トナー粒子を提供すること。

【解決手段】 少なくとも50重量部のポリエステル樹脂を含有する100重量部のトナー樹脂及び65~180重量部のルチル型TiO<sub>2</sub>を含んでなる白色トナー組成物であって、透明箔上に堆積される10g/m<sup>2</sup>の該非磁性トナー粒子は少なくとも60%の不透明度(隠蔽力)を与える。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも50重量部がポリエステル樹脂であるトナー樹脂、及び該トナー樹脂100重量部に対して65～180重量部のルチル型 $TiO_2$ を含んでなる乾燥非磁性トナー粒子。

【請求項2】 蛍光増白剤をさらに含んでなる請求項1に記載の乾燥非磁性トナー粒子。

【請求項3】  $n$ が21～360の整数である式 $CH_3(CH_2)_nOH$ を有するモノヒドロキシ化合物、 $n$ が21～360の整数である式 $CH_3(CH_2)_nCOOH$ を有するモノカルボキシ化合物、及び少なくとも12C-原子且つ最高で25C-原子のアルキル基を有するオニウム化合物から成る群より選ばれる化合物をさらに含んでなる請求項1又は2に記載の乾燥非磁性トナー粒子。

【請求項4】 磁性担体粒子を含有する2成分現像薬における請求項1～3のいずれかに記載の乾燥非磁性トナー粒子の使用。

【請求項5】 印刷物に防護特色(security feature)を含ませるための請求項1～3のいずれかに記載の乾燥非磁性トナー粒子の使用。

【請求項6】 トナー樹脂及び白色顔料を含有する白色非磁性トナー粒子7.5g/m<sup>2</sup>～15g/m<sup>2</sup>を基質上に画像通りに適用し、該非磁性トナー粒子を該基質上に定着させる段階を含んでなり、該トナー粒子が、少なくとも50重量部がポリエステル樹脂であるトナー樹脂、及び該トナー樹脂100重量部に対して65～180重量部のルチル型 $TiO_2$ を含んでなることを特徴とする少なくとも60%の不透明度OPを有する白色トナー画像のための静電印刷法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の分野】 本発明は白色顔料を含む乾燥非磁性トナー粒子、特にルチル型 $TiO_2$ を含んでなる乾燥非磁性トナー粒子に関する。本発明はさらに透明体上に画像を印刷するための方法であって、画像が白色の背景を含有する方法に関する。

## 【0002】

【発明の背景】 白色トナー粒子及びその使用は、特に黒色の背景上における印刷に関してあるいは種々のグレーレベルの印刷のために黒色及び白色トナーが用いられる印刷法に関して当該技術分野において既知である。

【0003】 EP-A-253 560において、ポジティブ画像コピーシステムを有するコピー装置の使用を含む電子写真コピー法が開示されており、その方法では着色トナーを有するトナー画像を形成し、反転画像を形成するように紙とトナーの色を選びながら該トナーの色と異なる色の着色絶縁紙に転写する。実施例において100重量部のスチレン-アクリル樹脂及び20重量部

のルチル型 $TiO_2$ を有する白色トナーが開示されている。

【0004】 EP-A-280 378において、定着樹脂及びそこに分散された少なくとも99重量%の $TiO_2$ 、0.1重量%以下の $Al_2O_3$ 及び0.05重量%以下の $SiO_2$ を含有する高純度の二酸化チタン顔料を白色顔料として含んでなる、該二酸化チタンが0.05 $\mu m$ 以上の平均粒径を有する白色トナーが開示されている。この開示において、 $TiO_2$ がその純度でない場合、トナー粒子の優れた帯電の質が達成され得ないことが強調されている。多量の $TiO_2$ を有するトナーは定着させることができないので、100重量部のトナー樹脂に対して最高で50重量部、好ましくは最高で30重量部の $TiO_2$ を用いることができると言われている。

【0005】 JP-A-01 048067において、5～20重量%の $TiO_2$ が存在し、好ましくは8～10重量%の $TiO_2$ がある白色トナーが開示されている。

【0006】 US-A-4, 943, 506において、結合剤樹脂及び平均粒度が0.20～0.35 $\mu m$ の二酸化チタンを結合剤樹脂の100重量部に基づいて15～60重量部の含有率で含んでなる白色トナーが開示されている。

【0007】 US-A-5, 077, 158において、静電潜像を灰色トナーを用いて現像する段階を含んでなる画像の形成法が開示されており、灰色トナーとして白色トナーと黒色トナーの混合物が用いられている。白色トナーは好ましくは $TiO_2$ をルチル結晶構造においてそして100重量部のトナー樹脂に対して最高で50重量部で含む。

【0008】 現在、十分に受け入れられているラベルを印刷する方法は、デジタル静電印刷手段、例えばCHROMAPRESS (Agfa-Gevaert NV, Mortsel, Belgiumの商品名)又はDCP1 (Xeikon NV, Mortsel, Belgiumの商品名)を用いてそれを印刷する方法である。そのような印刷装置を用いて透明ラベルも印刷され、透明支持体上の不透明白色画像の場合、高い不透明度を与えるトナー粒子を用いるのが好ましく、すなわち白色トナーの層の隠蔽力は非常に高くなければならない。着色された、例えば赤色の背景上における用途のための透明粘着ラベルに白色のレタリングを印刷する場合、レタリングが本当に白及びわずかに赤味を帯びた非白を示すのが望ましい。透明ラベル上にバーコードを印刷しなければならない場合も、バーコードのより良い読み取り性のために、それを白色背景上に印刷するのが望ましく、従って白色は非常に不透明でなければならない。既知のトナー粒子は白色画像の印刷に十分に適しているが、透明基質上に白色画像を印刷するためには隠蔽力がもっと高くなければならない。

## 【0009】

【発明の目的及び概略】本発明の目的は、 $TiO_2$  粒子が存在し、トナー樹脂と十分に混合されており、良好な定着性を有しそして長時間の印刷作業において安定した印刷結果を与える、高い隠蔽力を有する白色非磁性トナー粒子を提供することである。

【0010】本発明の目的はまた、透明基質上に高い隠蔽力を有する白色画像を印刷するための静電印刷法を提供することである。

【0011】本発明のさらなる目的及び利点は下記の詳細な記載から明らかになるであろう。

【0012】本発明の目的は、少なくとも50重量部がポリエステル樹脂である100重量部のトナー樹脂、及び該トナー樹脂100重量部に対して65～180重量部のルチル型 $TiO_2$ を含んでなる非磁性トナー粒子を提供することにより実現される。

【0013】本発明のさらなる目的は、トナー樹脂及び白色顔料を含有する白色非磁性トナー粒子 $7.5g/m^2 \sim 15g/m^2$ を基質上に画像通りに適用し、該非磁性トナー粒子を該基質上に定着させる段階を含んでなり、該非磁性トナー粒子が、少なくとも50重量部がポリエステル樹脂である100重量部のトナー樹脂及び該トナー樹脂100重量部に対して65～180重量部のルチル型 $TiO_2$ を含んでなることを特徴とする、少なくとも60%の不透明度OPを有する白色トナー画像のための静電印刷法を提供することにより実現される。

## 【0014】

【発明の詳細な記述】先行技術の記載は100重量部のトナー樹脂に対して60重量部以下のルチル型 $TiO_2$ をトナー粒子中に導入できることを示唆しているが、驚くべきことに、トナー樹脂が少なくとも50重量部のポリエステル樹脂を含んでなる場合、100重量部のトナー樹脂に対して65～180重量部のルチル型 $TiO_2$ を有する非磁性トナー粒子を製造することが可能であることが見いだされた。トナー電荷の安定性、定着性に関して問題はなく、ルチル型 $TiO_2$ の純度がわずか95～98%であっても問題はなかった。定着がホットローラー定着により行われる定着システム及び定着が非接触手段、特に赤外線により行われるシステムの両方において、高い顔料対樹脂の比率にかかわらず、トナー

画像の定着の質は優れていた。

【0015】この発見は、わずか $0.75mg \sim 1.5mg/cm^2$  ( $7.5g/m^2 \sim 15g/m^2$ ) の非磁性トナー粒子を堆積させた場合でも、高い不透明度又は高い隠蔽力（すなわち少なくとも60%の不透明度）を有する白色画像を形成するために用いることができる非磁性トナー粒子を製造する可能性への道を開く。本発明に従い、 $0.9mg \sim 1.1mg/cm^2$  ( $9g/m^2 \sim 11g/m^2$ ) のトナー粒子を堆積させた時に少なくとも60%の不透明度を与える白色非磁性トナー粒子を製造することが可能であることが示された。

【0016】白色画像の不透明度又は隠蔽力は、白色トナー粒子を透明支持体上に適用して白色濃度の均一なパッチの画像を形成し、該画像をライトトラップ (light trap) 上に置き、反射モードで不透明度 $OP1 = I_{reflect} / I_0$ を測定することにより測定され、不透明度は反射光強度対白色画像上に照射された光の強度の比である。次いで同じ白色画像を白色タイル上に置き、再び反射モードで不透明度 $OP2 = I_{reflect} / I_0$ を測定する。両方の測定において $I_0$ は同じである。白色画像の不透明度又は実際は隠蔽力は $(OP1 / OP2) \times 100 = OP = (I_{reflect} / I_{reflect}) \times 100$ の比率により決定される。OPが大きい程隠蔽力が高い。

【0017】100部（重量／重量）のトナー樹脂に対して少なくとも50部（重量／重量）のポリエステルが存在すれば、トナー樹脂は当該技術分野において既知のいずれの樹脂であることもできることが見いだされた。好ましくは本発明の非磁性トナー粒子中のトナー樹脂は10～30mg KOH/gの酸価又はヒドロキシル価を有する少なくとも50部（重量／重量）のポリエステルを含有する。さらに好ましくは本発明の非磁性トナー粒子中のトナー樹脂はポリエステル又は種々のポリエステルの混合物である。その場合、10～30mg KOH/gの酸価又はヒドロキシル価を有するポリエステルを用いるか、あるいは種々のポリエステルの混合物を用いる場合は、その混合物中に10～30mg KOH/gの酸価又はヒドロキシル価を有するポリエステルの少なくとも50%（重量／重量）含むのが好ましい。本発明の非磁性トナー粒子中で用いるのに極めて有用なポリエステル樹脂を表1に示す。

## 【0018】

【表1】

表1

化学構造	AV*	HV**	Tg °C	Mn†	Mw‡
1. テレフタル酸、エチレングリコール及びDIANOL 22のポリエステル樹脂	3	31.1	62	3.6	10
2. フマル酸及びDIANOL 33のポリエステル樹脂	17	5.2	55	4.4	12
3. テレフタル酸、イソフタル酸及びDIANOL 22及びエチレングリコールのポリエステル樹脂	18	20.9	60	4	18
4. DIANOL 33/DIANOL 22、テレフタル酸及びトリメイト酸のポリエステル樹脂	30	50	65	2.0	14
5. DIANOL 33、イソフタル酸及びアジピン酸のポリエステル樹脂	16	na	58	4.1	9.7

\* AV : 樹脂 1 g 当たりの KOH の mg における酸価

\*\* HV : 樹脂 1 g 当たりの KOH の mg におけるヒドロキシル価

+ Mn : 数平均分子量 (x 1000)

† Mw : 重量平均分子量 (x 1000)

DIANOL 22 はビス-エトキシ化 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに関する Netherlands の AKZO CHEMIE の商品名である。

【0019】DIANOL 33 はビス-プロポキシ化 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに関する Netherlands の AKZO CHEMIE の商品名である。

【0020】na : 得られない

当該技術分野において既知の白色顔料(例えば BaSO<sub>4</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub> など)の中から、ルチル結晶配置における TiO<sub>2</sub> が最も有効であることがわかった。本発明において有用な二酸化チタンは純度が少なくとも 99% である必要はなく、99% 及びそれより高い純度を有するルチル型 TiO<sub>2</sub> を本発明で用いることができるが、94%~98% の純度を有する TiO<sub>2</sub> を用いることもでき、これは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び/又は SiO<sub>2</sub> が比較的多量で存在する TiO<sub>2</sub> も本発明の非磁性トナー粒子において有用であることを意味する。これは本発明の非磁性トナー粒子の製造に純度が比較的低くかくして比較的安価な TiO<sub>2</sub> も用いることができるという利点を有する。ルチル結晶配置における TiO<sub>2</sub> を含む本発明の非磁性トナー粒子はさらに、TiO<sub>2</sub> に故意に加えられる SiO<sub>2</sub>、又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むことができる。非磁性トナー粒子の製造における溶融混練段階の間にトナー樹脂と TiO<sub>2</sub> の混合物にこれらの化合物を加えることができるか、あるいは最初に混合して SiO<sub>2</sub>、又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を TiO<sub>2</sub> の表面上に定着させることができる。

そのような TiO<sub>2</sub> の処理は US-A-4 943 506 に記載されている。

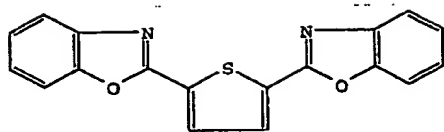
20 【0021】本発明のトナー粒子において用いるための TiO<sub>2</sub> の表面を、トナー粒子の本体(bulk)にそれを加える前に、シリコン油、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤及びジルコ-アルミニウムカップリング剤の群から選ばれる有機化合物により処理することもできる。

【0022】典型的で有用なシランカップリング剤は、例えば、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシシラン)、メチルトリエトキシシランなどである。有用なチタンカップリング剤は、例えば、イソプロピルトリオクタンイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネートなどである。典型的で有用なアルミニウムカップリング剤は、例えば、アセトキシアルコキシアルミニウムジ-イソプロピレートである。商業的に入手可能であり、本発明の非磁性トナー粒子において有用なルチル型 TiO<sub>2</sub> の例は、例えば、BAYERTITAN RKB2 及び BAYERTITAN RDFI (Bayer AG, Leverkusen, Germany の商品名) 又は RHODITAN RL60 及び RHODITAN RL67 (Rhône-Poulenc, France の商品名) である。これらの商業的に入手可能なルチル型 TiO<sub>2</sub> のうちで、BAYERTITAN RDFI を用いるのが好ましい。

【0023】本発明のトナー粒子は UV-光下で蛍光を発する蛍光増白剤も含むことができる。そのような蛍光増白剤を加えることにより、本発明の白色非磁性トナー粒子を用いて印刷される画像の白さが強化される。典型的で有用な蛍光増白剤は例えば Ciba-Geigy, Switzerland により UVITEX OK F の商品名で販売されている

[0024]

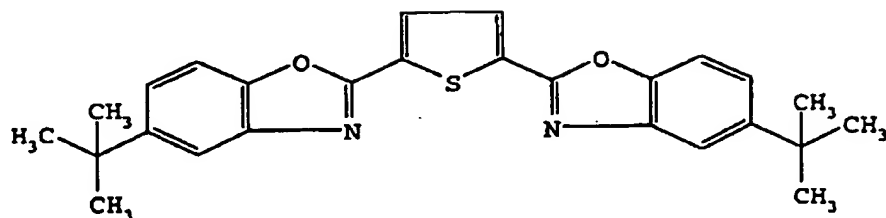
[化1]



Ciba-Geigy, Switzerlandにより  
UVITEX OBの商品名で販売されている

[0025]

[化2]



又はスチルベン誘導体である。

【0026】本発明のトナーの白さを強化するための蛍光増白剤の添加は青味づけ剤 (blue colouring agents) の添加を越える利点を有する。蛍光増白剤を含む本発明の白色トナーを用いて形成される画像は青味を示さず、かくして比較的高濃度で、すなわちトナー樹脂100部 (重量/重量) に対して最高100部 (重量/重量) で用いることができる。好ましくはトナー樹脂100部 (重量/重量) に対して1~5部 (重量/重量) の量が用いられる。

【0027】蛍光増白剤を含む白色トナー粒子は防護印刷 (security printing) において非常に有用である。そのようなトナーを用いて白紙、蛍光増白剤のない白色ポリマー性受像シート上に画像を印刷することができる。そのような画像は通常の周囲照明条件下ではほとんど見えないが、UV-光下で明確に見えるようになる。蛍光増白剤を含有していない本発明のトナー粒子を用いて着色背景上に第1の白画像を印刷し、そして蛍光増白剤を含有する本発明の非磁性トナー粒子を用いて他の画像を印刷する (該第1の画像の近く又はその上に) こともできる。この場合、第1の画像は通常の周囲照明条件下で見え、第2の画像はUV-照明下で見えるようになる。かくしてプリントにUV (紫外) 照明下でのみ可視の1種の「ゴースト画像」を加えることができる。そのような特色は例えば識別書類 (identity documents) の防護性 (security) を増す。

【0028】本発明のトナー粒子は、蛍光増白剤の存在なしでも、印刷物に防護特色 (security feature) を含ませるために用いることができる。透明支持体上に (ほとんどの場合にポリマー性支持体) 本発明のトナー粒子を用いて均一な白色背景を印刷し、そこに異なる不透明度 (わずか、すなわち1%未満の差から25%の差まで) を有する白色画像が存在することができる。異なる濃度の画像は、背景の濃度を印刷するために用いられるトナー粒子の量より多量又は少量のトナー粒子を適用することにより印刷することができる。こ

の場合、同じトナー粒子を用いることができる。異なる濃度の画像を、背景の濃度を印刷するために用いられるトナー粒子中に存在する  $TiO_2$  の量より少量の  $TiO_2$  を含有するトナー粒子を適用することにより印刷することができる。反射モードの場合そのような白色背景は均一な濃度を有するように見えるが、透過の場合、より低い白色不透明度を有する画像が容易に見え、1種の「すかし模様」が導入される。次いで他の印刷手段による画像の印刷に白色の背景を用いることができる。蛍光増白剤を有していない白色トナー粒子を用いる上記のような防護特色を含ませるための方法を、蛍光増白剤を有する白色トナー粒子を用いる方法と組み合わせることができることは明らかである。

【0029】本発明のトナー粒子はさらにワックスを含むことができ、特に有用なワックスは  $n$  が21~360の整数である式  $CH_3(CH_2)_nOH$  を有するモノヒドロキシ化合物又は  $n$  が21~360の整数である式  $CH_3(CH_2)_nCOOH$  を有するモノカルボキシ化合物である。そのような化合物はPETROLITE, 6910 East 14th street, TULSA, Oklahoma 74112, USAからモノカルボキシ化合物の場合はUNICID及びモノヒドロキシ化合物の場合はUNILINの商品名の下に入手可能である。少なくとも12C-原子且つ最高で25C-原子のアルキル基を有するオニウム化合物も本発明の非磁性トナー粒子に加えることができる。そのようなオニウム化合物は電荷調節剤としてならびにUS-A-5 622 803及びUS-A-5 532 097に開示されている通り、トナー粒子に狭い電荷分布を与えるために有益である。本発明のトナー粒子中に導入するために有用なオニウム化合物の種類の典型的メンバーは  $(CH_3)_4N^+Cl^-$ ,  $H_2$ ,  $Br^-$  である。さらに、100部 (重量/重量) のトナー樹脂に対して少なくとも50部 (重量/重量) のポリエステルが存在すれば  $TiO_2$  をトナー樹脂中に十分に分散させることができるが、 $n$  が21~360の整数である式  $CH_3(CH_2)_nOH$  を有するモノヒドロキシ化合物、 $n$  が21~360の整数である

式 $\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_2)_n$ 、 $\text{COOH}$ を有するモノカルボキシ化合物又は少なくとも12C-原子且つ最高で25C-原子のアルキル基を有するオニウム化合物が存在すると、 $\text{TiO}_2$ の分散はさらに良いことが見いだされた。

【0030】本発明のトナー粒子は好ましくは非磁性単一成分現像薬又は非磁性トナー粒子が磁性担体粒子と一緒に用いられる2成分現像薬において用いられる。2成分現像薬における本発明の非磁性トナー粒子の使用が最も好ましく、非磁性トナー粒子は、該樹脂の体積抵抗率より低い体積抵抗率を有する少なくとも1種の抵抗率低下物質を含み、ここで該物質は該樹脂の重量に対して5重量%の濃度で該樹脂中に存在する場合に少なくとも3.3分の1に(b y a factor o f a t l e a s t 3.3)該樹脂の体積抵抗率を下げるができる。非磁性トナー粒子は好ましくは10f c / 10  $\mu\text{m}$ 未満であるが1f c / 10  $\mu\text{m}$ 以上の絶対メジアン|q|d|電荷/直径値を有し、個々の非磁性トナー粒子の電荷/直径値の分布は変動係数 $\eta \leq 0.33$ による。

【0031】本発明の白色トナー粒子を、10~200  $\mu\text{m}$ の平均粒径を有する、例えば鉄ビーズ、複合担体などの当該技術分野において既知のいずれの種類の磁性担体粒子と一緒に用いることもできるが：

— $M_{s,1} > 0.30 \text{ T}$ であるようなテスラ(T)で表される飽和磁化値、 $M_{s,1}$

— $3.0 \mu\text{m} < C_{v,1} < 6.0 \mu\text{m}$ であるような体積平均粒度( $C_{v,1}$ )

—粒子の少なくとも90%が $0.5 C_{v,1} < C < 2 C_{v,1}$ であるような粒径Cを有する体積に基づく粒度分布

—25mmより小さい粒子がb%未満であり、ここで $b = 0.35 \times (M_{s,1})^2 \times P$ であり、式中、 $M_{s,1}$ はTで表される飽和磁化値であり、PはkA/mで表される磁極の最大の場の強度(the maximal field strength of the magnetic developing pole)であるような体積に基づく粒度分布

— $0.2\% \text{重量/重量} < RC < 2\% \text{重量/重量}$ であるような量(RC)でシリコン樹脂コーティングがコーティングされたコア粒子

を有する磁性担体粒子を含む現像薬において本発明の白色非磁性トナー粒子を用いるのが好ましい。

【0032】本発明はまた：

—トナー樹脂及び白色顔料を含有する白色非磁性トナー粒子 $7.5 \text{ g/m}^2 \sim 15 \text{ g/m}^2$ を基質上に画像通りに適用し、

—該非磁性トナー粒子を該基質上に定着させる段階を含んでなり、該トナー粒子が、少なくとも50重量部がポリエステル樹脂である100重量部のトナー樹脂及び該トナー樹脂100重量部に対して65~180重量部のルチル型 $\text{TiO}_2$ を含んでなることを特徴とする少な

くとも60%の不透明度OPを有する白色トナー画像を形成するための方法を包含する。

【0033】本発明はまた、

—白色非蛍光性基質にトナー画像を適用し、

—少なくとも50重量部がポリエステル樹脂である100重量部のトナー樹脂及び該トナー樹脂100重量部に対して65~180重量部のルチル型 $\text{TiO}_2$ 及び該トナー樹脂100重量部に対して0.5~5部(重量/重量)の蛍光増白剤を含んでなる白色非磁性トナー粒子の画像を適用し、

—該基質に画像を定着させる段階を含んでなるトナー画像に防護特色を含ませるための方法を包含する。

【0034】本発明はまた、

—少なくとも50重量部がポリエステル樹脂である100重量部のトナー樹脂及び該トナー樹脂100重量部に対して65~180重量部のルチル型 $\text{TiO}_2$ を含んでなり、蛍光増白剤が存在しない白色非磁性トナー粒子の画像を基質上に適用し、

—該基質上に、少なくとも50重量部がポリエステル樹脂である100重量部のトナー樹脂及び該トナー樹脂100重量部に対して65~180重量部のルチル型 $\text{TiO}_2$ 及び該トナー樹脂100重量部に対して0.5~5部(重量/重量)の蛍光増白剤を含んでなる白色非磁性トナー粒子の画像を適用し、

—該基質に画像を定着させる段階を含んでなるトナー画像に防護特色を含ませるための方法を包含する。

【0035】本発明はさらに、

—蛍光増白剤を含有していない $\text{Ag/m}^2$ の量の本発明の白色トナー粒子を堆積させることにより、不透明度(OP3)を有する白色画像を透明支持体上に1段階で適用し、

—蛍光増白剤を含有していない $\text{Bg/m}^2$ の本発明の白色トナー粒子を堆積させることにより該画像の回りに不透明度(OP4)を有する均一な白色の背景を適用し、量Bは該量Aと異なっており、反射モードで見えずに透過モードで見える画像を形成し、

—該画像を該支持体に定着させる段階を含んでなるトナー画像に防護特色を含ませるための方法を包含する。

【0036】本発明はさらに、

—蛍光増白剤を含有しておらず、100部のトナー樹脂当たりC部の量の $\text{TiO}_2$ を含有する $\text{Ag/m}^2$ の量の本発明の白色トナー粒子を堆積させることにより、不透明度(OP3)を有する白色画像を透明支持体上に適用し、

—蛍光増白剤を含有しておらず、100部のトナー樹脂当たりD部の量の $\text{TiO}_2$ を含有する $\text{Ag/m}^2$ の本発明の白色トナー粒子を堆積させることにより該画像の回りに不透明度(OP4)を有する均一な白色の背景を適用し、量Dは該量Cと異なっており、反射モードで見えずに透過モードで見える画像を形成し、

一該画像を該支持体に定着させる段階を含んでなるトナー画像に防護特色を含ませるための方法を包含する。

#### 【0037】

##### 【実施例】トナー粒子の製造

50部の表1の樹脂No. 3及び50部の表1の樹脂No. 5を種々の量の $TiO_2$ と一緒に実験室用混練機において110℃で30分間熔融配合した。

【0038】冷却後、固化した塊を微粉碎し、ALPINE Flie ssbett gegenstrahlm uehle 100AFG型(商品名)を用いて摩砕し、さらにALPINE multiplex zig-zag分別機 100MZR型(商品名)を用いて分別した。分離されたトナーの平均粒度をCOULTER COUNTER MODEL MULTISIZER(商品名)により測定し、体積により8.0 $\mu m$ であることが見いだされた。

【0039】トナー塊の流動性を向上させるために、トナー粒子を0.5%の疎水性コロイドシリカ粒子(BET値130 $m^2/g$ )と混合し、トナー組成物を得た。

【0040】12の異なる型のトナー粒子(T1~T12)を製造し、トナー粒子に加えられた $TiO_2$ の量、性質及び製造者を表2に示す。

##### 現像薬

流動床において溶液噴霧法を用い、Cu-Znフェライトコアに1%のジメチルシリコンをコーティングし、コーティングを後硬化させることによってCu-Znフェライトに基づくコーティングされた担体を製造した。担体は0.41Tの飽和磁化( $M_{sat}$ )を示した。粒度分布は：

$d_{v,0.5}\% = 52.5\mu m$ 、 $d_{v,10}\% = 32\mu m$ 及び $d_{v,90}\% = 65\mu m$

により特性化された。25 $\mu m$ 未満の粒子の量は4.9

%重量/重量であった。

【0041】担体粒子に7.5%のトナー組成物を加えることにより現像薬を製造した。

##### 印刷実施例

かくして得られる現像薬をX-35(Agfa-Gevaert N. V.の商品名)電子写真コピー機において別々に用い、そこで光電導ドラム(photoconductive drum)を均一に露出して潜像を形成し、潜像を上記のトナー粒子を含有する現像薬の1つを用いて現像し、画像をJackstaedt GmbH, Wuppertal, Germanyから入手可能なラベル材料である透明支持体PROPYLUX 60064型(商品名)の片面上に転移させた。

【0042】該X-35コピー機から標準的ホットローラー融着機(standard hot roller fuser)を除去し、トナー画像を保有する透明支持体から10mmの距離に置かれた赤外黒体放射部品を用いる放射により非定着コピーのトナーを無接触融着させた。支持体は放射部品を1秒当たり5cmの速度で通り過ぎた。放射加熱部品に与えられる平均出力は375Wであり、放射熱を支持体上に集中させるための反射器を用い、部品が600℃の温度で働くようにした。

【0043】それぞれの現像薬を用い、5 $g/m^2 \sim 15g/m^2$ の範囲の異なるトナー粒子の量を適用することにより、均一な白濃度であるが不透明度が異なる4種のパッチを印刷した。これらのパッチのそれぞれに関し、上記の通りに不透明度を測定した。内挿により、10 $g/m^2$ (1 $mg/cm^2$ )の白色トナー粒子の適用により達成される不透明度を決定した。その値も表2に示す。

#### 【0044】

##### 【表2】

#	トナー樹脂の100部に対する $TiO_2$ の部(重量/重量)	型*	商品名	10 $g/m^2$ の堆積トナー粒子の場合の%における不透明度
1	25	A	KRONOS A	48
2	67	A	KRONOS A	56
3	150	A	RHODITAN AT1	51
4	67	R	BAYERTITAN RKB2	60
5	150	R	BAYERTITAN RKB2	62
6	150	R	RHODITAN RL60	61
7	150	R	RHODITAN RL67	61
8	67	R	BAYERTITAN RDFI	62
9	83	R	BAYERTITAN RDFI	65
10	150	R	BAYERTITAN RDFI	68
11	25	R	BAYERTITAN RDFI	44
12	60	R	BAYERTITAN RDFI	57

\*型：A=アナターゼ、R=ルチル

KRONOS A:Kronos NV, Brusse 50

1, Belgiumの商品名

RHODITAN:Rhone-Poulenc, Fr



anceの商品名

BAYERTITAN: Bayer AG, Leverkusen, Germanyの商品名。

本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

【0045】1. 少なくとも50重量部がポリエステル樹脂であるトナー樹脂、及び該トナー樹脂100重量部に対して65～180重量部のルチル型 $TiO_2$ を含む乾燥非磁性トナー粒子。

【0046】2. 該トナー樹脂がポリエステルである上記1項に記載の乾燥非磁性トナー粒子。

【0047】3. 該ポリエステルがポリエステル1g当たり10～30mgのKOHの酸価を有するポリエステルである上記1又は2項に記載の乾燥非磁性トナー粒子。

【0048】4. 該ルチル型 $TiO_2$ が94～98%の純度を有する上記1～3項のいずれかに記載の乾燥非磁性トナー粒子。

【0049】5. 蛍光増白剤をさらに含んでなる上記1～4項のいずれかに記載の乾燥非磁性トナー粒子。

【0050】6.  $n$ が21～360の整数である式 $CH_2$ ,  $(CH_2)_n$ を有するモノヒドロキシ化合物、 $n$ が21～360の整数である式 $CH_2$ ,  $(CH_2)_n$ を有するモノカルボキシ化合物、及び少なくとも12C

ー原子且つ最高で25Cー原子のアルキル基を有するオニウム化合物から成る群より選ばれる化合物をさらに含んでなる上記1～5項のいずれかに記載の乾燥非磁性トナー粒子。

【0051】7. 磁性担体粒子を含有する2成分現像薬における上記1～6項のいずれかに記載の乾燥非磁性トナー粒子の使用。

【0052】8. 印刷物に防護特色を含ませるための上記1～6項のいずれかに記載の乾燥非磁性トナー粒子の使用。

【0053】9. トナー樹脂及び白色顔料を含有する白色非磁性トナー粒子7.5g/m<sup>2</sup>～15g/m<sup>2</sup>を基質上に画像通りに適用し、

ー該非磁性トナー粒子を該基質上に定着させる段階を含んでなり、該トナー粒子が、少なくとも50重量部がポリエステル樹脂であるトナー樹脂、及び該トナー樹脂100重量部に対して65～180重量部のルチル型 $TiO_2$ を含んでなることを特徴とする少なくとも60%の不透明度OPを有する白色トナー画像のための静電印刷法。

【0054】10. 該トナー粒子を9g/m<sup>2</sup>～11g/m<sup>2</sup>の量で堆積させる上記9項に記載の方法。

# フロントページの続き

(72)発明者 セルジユ・タベルニエ  
ベルギー・ビー2640モルトセル・セブテス  
トラート27・アグフアーゲヴェルト・ナ  
ムローゼ・フエンノートシャツプ内

(72)発明者 ゲリット・デレン  
ベルギー・ビー2640モルトセル・セブテス  
トラート27・アグフアーゲヴェルト・ナ  
ムローゼ・フエンノートシャツプ内